

# 燃料电池氢源技术

## ——中低温乙醇水蒸气重整制氢研究

孙杰<sup>1</sup> 吴锋<sup>1</sup> 邱新平<sup>2</sup> 王国庆<sup>1</sup> 陈实<sup>1</sup>

(1. 北京理工大学化工与环境学院, 北京 100081; 2. 清华大学化学系, 北京 10084)

**摘要:** 采用浸渍-热分解法制备了一种纳米 Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂, 并应用 X 射线衍射、BET 比表面测试分析手段对该催化剂的结构性能进行了表征, 采用固定床反应器对催化剂的催化性能进行测试。结果表明: 该催化剂对乙醇的水蒸气重整反应表现出较高的活性和稳定性, 可作为燃料电池氢源技术中乙醇重整器的候选催化剂。

**关键词:** 乙醇水蒸气重整; 氢气; 燃料电池; 转化率; 选择性

中图分类号: TK91

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2003)09-0031-04

### Hydrogen source technology for fuel cell: Study on ethanol steam reforming to produce hydrogen at middle or low temperature

SUN Jie<sup>1</sup>, WU Feng<sup>1</sup>, QIU Xin-ping<sup>2</sup>, WANG Guo-qing<sup>1</sup>, CHEN Shi<sup>1</sup>

(1. School of Chemical Engineering & Environmental Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;

2. Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract:** A catalyst of Ni nano-particles supported on Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, which was prepared by the impregnation-hot decomposition, was studied. The structural properties of the catalysts were tested through X ray diffraction and BET area test. The catalytic properties of the catalyst were tested through a fix bed reactor, and it shows a high activity for the ethanol steam reforming with a high conversion of ethanol. The catalyst has long term stability for the steam reforming of ethanol, and it's therefore a good choice for ethanol processors in fuel cells.

**Key words:** ethanol steam reforming; fuel cell; hydrogen; conversion; selectivity

燃料电池技术的研究和开发备受各国政府与大公司的重视, 被认为是 21 世纪首选的洁净、高效的发电技术<sup>[1]</sup>。目前主要通过 4 种基本方法为燃料电池提供燃料氢: 水的电解、气化、重油的部分氧化和水蒸气重整反应<sup>[2]</sup>。而醇类受到熔融碳酸盐燃料电池(MCFC)和质子交换膜燃料电池(PEMFC)的青睐。在醇类燃料中, 乙醇相对于甲醇有几个突出的优点: 可通过谷物的发酵和生物质降解来生产, 为可再生能源; 低毒, 安全性高; 较高的能量密度<sup>[2-3]</sup>; 在催化剂上具有热扩散性等<sup>[4]</sup>。乙醇在金属和金属氧化物表面上的反应已被研究了十几年, 它在贵金属及贵金属合金膜上的脱氢反应<sup>[5-7]</sup>、在 CeO<sub>2</sub> 负载的多种贵金属(M/CeO<sub>2</sub>)催化剂上的反应机理<sup>[8-10]</sup>, 以及在

多个催化剂上的水蒸气重整反应<sup>[2-3, 11-17]</sup>都有文献报道。总的来看, 对乙醇重整催化剂的选择, 早期主要集中在 Pt、Ru、Rh、Pd、Co 等贵金属, 中期注意到 Cu、Zn、Ni 等非贵金属, 近期在稀土金属氧化物中也取得了一定的进展。如何低温、高选择性地从乙醇中获得氢成为乙醇氢源技术研究的重点和难点。

乙醇分子中有一个碳碳键, 需要一个表面来促使碳碳键的断裂, 但对该表面至少有另外 2 个潜在的需求: 在该表面上能够把碳原子氧化成二氧化碳; 如果反应目的是为了产氢, 该表面对氢的氧化不具有活性。一个理想的载体应该不利于乙醇的脱水反应, 并且没有能力促使其他新的碳碳键的形成<sup>[18]</sup>。金属 Ni 由于活性高价格便宜而被广泛应用于加氢

收稿日期: 2003-06-08

作者简介: 孙杰(1974-), 女, 博士生; 吴锋(1951-), 硕士, 教授, 博导, 主要从事分子筛催化与吸附、镍氢动力电池及相关材料、锂离子电池及相关材料、燃料电池及评价等方面的研究, 通讯联系人, wufeng863@sina.com。

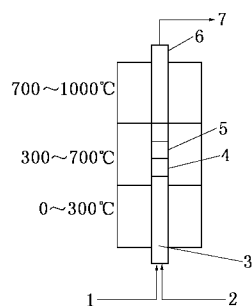
和脱氢反应的催化。稀土金属氧化物对于醇类的脱氢一般都具有活性,而  $Y_2O_3$  的活性比镧系元素的其他氧化物都强。基于上述考虑,笔者选择稀土金属氧化物  $Y_2O_3$  作为载体,金属 Ni 作为被担载体,构成复合催化剂 Ni/ $Y_2O_3$ 。本文主要内容是研究 Ni/ $Y_2O_3$  对中低温范围内乙醇水蒸气重整制氢反应的催化性能。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

首先把  $Y_2O_3$  粉末与  $K_2C_2O_4$  水溶液进行混合,搅拌;把  $NiSO_4$  水溶液滴入正在搅拌的  $Y_2O_3$  与  $K_2C_2O_4$  的混合物中,淡绿色  $NiC_2O_4$  沉淀生成;持续搅拌 24 h,然后离心脱水,洗涤除去  $SO_4^{2-}$  和  $K^+$ ;剩余物在  $100^\circ C$  下干燥 24 h,然后稍微研磨、过筛;在  $N_2$  气氛中  $500^\circ C$  下加热 2 h,则  $NiC_2O_4/Y_2O_3$  完全分解为 Ni/ $Y_2O_3$ 。采用 X 射线衍射(日本理学, Cu 靶)对该担载体催化剂的晶体结构进行研究;使用 Quantachrome NOVA 气体自动吸附仪的  $N_2$  物理吸附 BET 方法对该催化剂的比表面进行测试。

### 1.2 乙醇重整装置



1— $N_2$  或  $H_2$ ; 2—乙醇溶液; 3—蒸发器; 4—石英粉;  
5—催化床层; 6—反应器; 7—产品

图 1 重整反应器示意图

乙醇重整装置中采用三段控温加热炉(如图 1 所示),下部的一段为蒸发段,控温范围  $0 \sim 300^\circ C$ ,上部的 2 段为反应段,控温范围分别为  $300 \sim 700^\circ C$  和  $700 \sim 1000^\circ C$ ;采用固定床反应器。在这里的重整实验中,为保证乙醇水溶液瞬间蒸发,蒸发段温度控制在  $280^\circ C$ 。在进行重整实验之前,首先对反应器床层中的  $NiC_2O_4/Y_2O_3$  进行  $N_2$  气氛  $500^\circ C$  预分解 2 h,使之完全分解为 Ni/ $Y_2O_3$  后进行重整实验。乙醇水溶液的进料速度控制在  $0.05 \text{ cm}^3/\text{min}$ 。出口流出物经过冷凝、干燥后进入气相色谱仪进行组分分析。色谱仪装有 2 个填充柱(Porapak,  $80 \sim 100$  目;

Tdx-01,  $60 \sim 80$  目)和一个热导池检测器(TCD)。Porapak 用于  $C_2H_5OH$ 、 $H_2O$ 、 $CH_3CHO$  的分离,  $H_2$  作载气;Tdx-01 用于  $CO$ 、 $CO_2$ 、 $CH_4$  的分离时,  $H_2$  作载气,而用于  $H_2$  的分离时,  $N_2$  作载气。

## 2 结果和讨论

### 2.1 复合催化剂 Ni/ $Y_2O_3$ 结构表征

图 2 是  $NiC_2O_4/Y_2O_3$  的  $N_2$  氛预分解后产物在空气中测定的 X 射线衍射谱(XRD)。标有  $\bullet$  号的标记峰对应于 NiO 微晶的衍射峰,剩余没有标记的峰对应于  $Y_2O_3$  微晶的衍射峰。该谱图中没有新峰出现,表明所测物质只是 NiO 和  $Y_2O_3$  的混合物。根据 Scherrer 公式可计算出 NiO 和  $Y_2O_3$  的微晶尺寸分别为  $68.7 \text{ nm}$  和  $80.6 \text{ nm}$ 。在该谱图中没有发现单质 Ni 的衍射峰,可能是因为纳米尺寸的 Ni 颗粒在空气中易氧化的缘故。

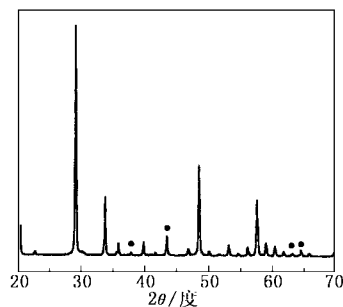


图 2 催化剂 Ni/ $Y_2O_3$  的 XRD 曲线谱

BET 比表面测试结果显示,  $Y_2O_3$  原粉比表面为  $9.13 \text{ m}^2/\text{g}$ ,而经过浸渍-热分解制得的 NiO/ $Y_2O_3$  的比表面增加为  $52.15 \text{ m}^2/\text{g}$ 。这可能由于在  $N_2$  气氛分解出的纳米 Ni/ $Y_2O_3$  经过草酸盐分解过程以及空气氧化形成了具有孔穴结构的复合氧化物的缘故。

### 2.2 催化剂的选择性和转化率

在乙醇水蒸气重整反应中,催化剂对氢气的选择性一般定义为产生的氢气与消耗的乙醇的摩尔比<sup>[16]</sup>。在本文中,为了测试的方便把催化剂对各产物的选择性定义为各产物的摩尔分数。而催化剂的活性由乙醇的转化率来评价,这里把乙醇的转化率定义为已转化的乙醇与总的输入反应器中的乙醇的摩尔比。

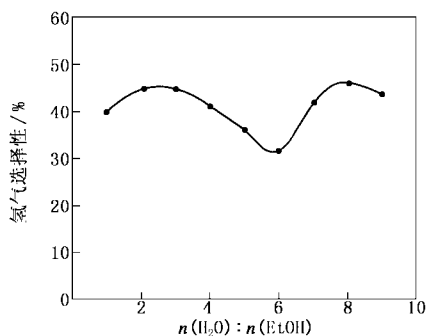
#### 2.2.1 水醇摩尔比对氢气选择性的影响

如图 3 所示,是在  $500^\circ C$ 、不同的水醇摩尔比下催化剂对氢气的选择性曲线。在水醇摩尔比为 3:1 和 8:1 时,对氢气的选择性出现了 2 个较高的数值,分别为 45% 和 46.5%。在表 1 中的反应 1 中,可看

到当水醇摩尔比为 3:1 时,产物中氢气的摩尔分数是 75%, 比较高,所以水醇摩尔比 3:1 的附近出现峰值是合理的。当水醇摩尔比升高到 8:1 时,由于存在过量的水,则水-气转换反应(表 1 中的反应 7)的反应进度加大,促进了第 2 个峰值的生成。综合考虑反应速率和对氢气的选择性,在后续的实验测试中均采用水醇摩尔比为 3:1。

表 1 乙醇水蒸气重整的主要相关反应

相关独立反应	选择性(摩尔分数)/%				
	CH <sub>3</sub> CHO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO	H <sub>2</sub>
(1) C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH + 3H <sub>2</sub> O → 6H <sub>2</sub> + 2CO <sub>2</sub>	—	25	—	—	75
(2) C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH + H <sub>2</sub> O → 4H <sub>2</sub> + 2CO	—	—	—	33.7	66.7
(3) C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH → H <sub>2</sub> + CH <sub>3</sub> CHO	50	—	—	—	50
(4) C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH → H <sub>2</sub> + CO + CH <sub>4</sub>	—	—	33.3	33.3	33.3
(5) C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH → 3H <sub>2</sub> + CO + C	—	—	—	25	75
非独立反应					
(6) 2CO → CO <sub>2</sub> + C	—	100	—	—	—
(7) CO + H <sub>2</sub> O → CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub>	—	50	—	—	50
(8) CH <sub>4</sub> + 2H <sub>2</sub> O → CO <sub>2</sub> + 4H <sub>2</sub>	—	20	—	—	80
(9) CO <sub>2</sub> + CH <sub>4</sub> → 2CO + 2H <sub>2</sub>	—	—	—	50	50
(10) C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH + H <sub>2</sub> O → 2H <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub> + CH <sub>4</sub>	—	25	25	—	50
(11) 2C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH + 3H <sub>2</sub> O → 7H <sub>2</sub> + 2CO <sub>2</sub> + CO + CH <sub>4</sub>	—	18.2	9.1	9.1	63.6
(12) 2C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH + H <sub>2</sub> O → 3H <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub> + CO + 2CH <sub>4</sub>	—	14.3	28.6	14.3	42.9



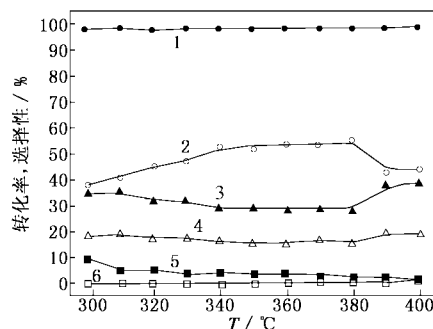
反应条件: 催化剂 6 g, 粒径 0.5~1 mm, 进液速度 0.05 cm<sup>3</sup>/min(空速 7 200 g·s/cm<sup>3</sup>), 500℃, 0.1 MPa

图 3 在催化剂 Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上水醇摩尔比对氢气选择性的影响

### 2.2.2 反应温度对乙醇转化率和产物选择性的影响

图 4 和图 5 分别是在低温范围(300~400℃)和中温范围(400~650℃)内乙醇的转化率(C)和反应

产物的选择性(S)随温度变化曲线。通过图 4 可以发现,在 300℃时乙醇的水蒸气重整反应已经有相当程度发生,此时氢气、甲烷、二氧化碳和一氧化碳的选择性分别为 38.2%、34.3%、18.3%和 9.2%。该温度下,还检测到微量的乙醛,其选择性 0.02%。在温度从 300℃升高到 380℃的过程中,氢气的选择性持续升高,由原来的 38.2%增加到 55.2%,而甲烷、二氧化碳和一氧化碳的选择性保持下降,分别由 34.3%降低到 27.8%,18.3%降低到 15%和 9.2%降低到 2.0%。在这一升温范围内中,乙醛的选择性在温度为 360℃时达到最大值,为 0.04%,而当温度达到 380℃时,乙醛的选择性又降低至 0.02%,并且在后续的高于 380℃的温度范围内没有检测到乙醛。但当温度从 380℃升至 400℃的过程中,氢气的选择性发生了降低,到 400℃时降低为 42.7%,而甲烷和二氧化碳的选择性发生了回升,到 400℃时,分别升至 38.1%和 18.3%。而一氧化碳的选择性则持续降低到 0.9%。

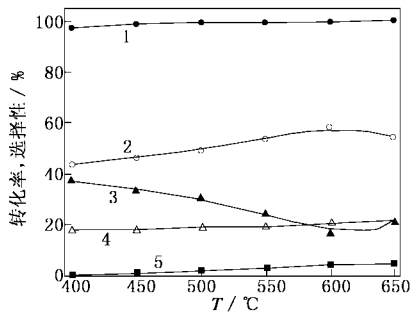


反应条件: 催化剂 15 g, 粒径 0.5~1 mm, 水醇摩尔比 3:1, 进液速度 0.4 cm<sup>3</sup>/min(空速 2 250 g·s/cm<sup>3</sup>), 0.1 MPa  
1—C(乙醇); 2—S(H<sub>2</sub>); 3—S(CH<sub>4</sub>); 4—S(CO<sub>2</sub>);  
5—S(CO); 6—S(乙醛)

图 4 300~400℃内反应温度对乙醇转化率和反应产物氢气、一氧化碳、二氧化碳、甲烷的选择性的影响

以上反应产物选择性的分布应该遵循表 1 中所列出的主要相关反应,同时在表 1 中,还列出了各相关反应在平衡状态时每个反应产物的摩尔分数(选择性)。可以理解,若改变反应的操作条件(温度、压力、水醇摩尔比等),则乙醇水蒸气重整反应系统中的相关反应会发生变化,以及各相关反应在整个反应系统中的权重也会随之发生变化<sup>[12]</sup>。例如,在 300~330℃温度范围内,氢气的选择性从 38.2%增加到 46.9%,而甲烷、二氧化碳和一氧化碳的选择性则分别从 34.3%、18.3%和 9.2%降低到 31.9%、

17.7%和 3.5%。根据这个产物选择性的分布,可认为表 1 中的反应 4、10 和 12 可能对整个反应系统的贡献较大。当 3 个相关反应的权重近似为 0.1、0.5 和 0.4 时,则可得到反应:(反应 4)×0.1+(反应 10)×0.5+(反应 12)×0.4,该反应平衡状态时产物的选择性分布为氢气 45.5%,甲烷 27.3%,二氧化碳 18.2%,一氧化碳 9.0%。这与该温度范围内的实验值基本一致。在 330~380℃ 温度范围内,反应产物甲烷、二氧化碳和一氧化碳的选择性持续下降,而氢气的选择性增加显著。这时,表 1 中的反应 1 和 4 成为支配反应。而在 380~400℃ 温度范围内,氢气和一氧化碳选择性的降低贡献给甲烷和二氧化碳选择性的升高,表明反应 10 开始在反应系统中占支配地位。在 300~400℃ 的低温范围内,乙醇的转化率为 98%,表明所使用的催化剂具有很高的活性。



反应条件:催化剂 15 g,粒径 0.5~1 mm,水醇摩尔比 3:1,  
进液速度 0.4 cm<sup>3</sup>/min(空速 2 250 g·s/cm<sup>3</sup>),0.1 MPa  
1—C(乙醇);2—S(H<sub>2</sub>);3—S(CH<sub>4</sub>);4—S(CO<sub>2</sub>);5—S(CO)

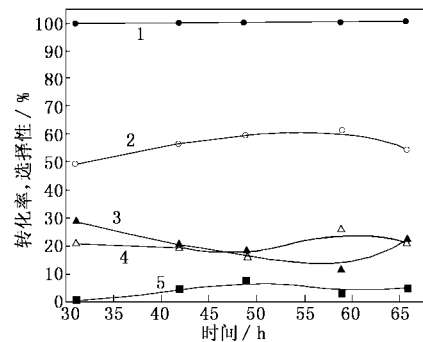
图 5 400~650℃ 内反应温度对乙醇转化率和反应产物氢气、一氧化碳、二氧化碳、甲烷的选择性的影响

如图 5 所示,乙醇的转化率随着温度的升高而升高,当反应温度达到和高于 500℃ 时,乙醇的转化率达到 100%。但是氢气的选择性随着温度升高增加得并不显著。在 400~600℃ 温度范围内,氢气、二氧化碳和一氧化碳的选择性持续升高并在 600℃ 时达到峰值,分别为 58%、20.2% 和 4.9%,而甲烷的选择性持续降低,在 600℃ 达到最低值 16.9%。这表明甲烷的水蒸气重整反应(表 1 中反应 8)已经发生,此时,表 1 中的反应 11 对反应系统的贡献较大,成为主导反应。当温度升高到 650℃ 时,氢气和二氧化碳的选择性降低而甲烷和一氧化碳的选择性增加,这种趋势表明,水-气转换反应的逆反应发生,同时也能证明催化剂 Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对水-气反应的逆反应也具有活性。

在该温度范围内,反应产物中没有检测到 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 和 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>,这表明没有发生乙醇的脱水反应。该结果正是由于使用的催化剂采用了 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 作为载体,Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 作为一种酸碱氧化物,在乙醇的水蒸气重整反应中,其本身的碱性部位点占优势,因此没有发生脱水反应的路径。在 300℃ 的低温下,已相当程度地发生了乙醇的重整反应,这证明了 Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂对乙醇分子碳-碳键的断裂有很高的活性。另一方面,在低温段检测到微量的乙醛(选择性最高值为 0.04%),这一结果则隐含了 2 个重要的可能性: Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂可能对乙醇分子具有轻微的脱氢能力;或者, Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂可能对乙醇分子具有很强的脱氢能力,同时对乙醛分子的碳-碳键也具有强断裂活性,乙醛只是中间态产物。

在反应产物中,甲烷由于和氢气争夺氢原子,是不期望得到的产物。在中温反应段,还有少量的碳析出。尽管碳的生成可以提高气态产物中氢气的选择性(如表 1 中反应 5,氢气的选择性为 75%),但碳会覆盖在催化剂的表面最终导致催化剂失活,因此析碳被认为是另一有害产物。

### 2.3 催化剂的稳定性



反应条件:催化剂 10 g,粒径 0.5~1 mm,水醇摩尔比 3:1,  
进液速度 0.4 cm<sup>3</sup>/min(空速 1 500 g·s/cm<sup>3</sup>),550℃,0.1 MPa  
1—C(乙醇);2—S(H<sub>2</sub>);3—S(CH<sub>4</sub>);4—S(CO<sub>2</sub>);5—S(CO)

图 6 乙醇的转化率和反应产物的选择性随时间的变化

在 550℃,对催化剂的稳定性进行了 66 h 的测试。各反应产物选择性、乙醇的转化率随时间的变化趋势如图 6 所示。在该实验条件下,乙醇的转化率一直保持 100%,而氢气的选择性在前 59 h 内由 49.6% 渐渐升高到 61.4%,在后 7 h 内又下降到 53.8%。如果对催化剂的稳定性测试在低温段某一温度下进行,会有更长的时间平台出现。

(下转第 47 页)

#### 4 改造后的实际效果

经过2周的安装调试,72 h的稳定运行,生产1 000 t产品,实际测试结果如下:

处理能力1.4~1.45 t/h(最高可达到2.0 t/h,

企业不要求更高);包装间物料温度35~37℃;打包量446~464包/班;布袋除尘器收集料每班30~40 kg;布袋除尘器排空质量浓度140~150 mg/m<sup>3</sup>,车间内氨气质量浓度15~20 mg/m<sup>3</sup>,基本无氨味。

技改前后总的经济技术指标对比见表1。

表1 三聚氰胺生产线后处理工序改造前后的技术指标对比

项目	改造前	改造后	备注
输送工艺	大螺旋冷却、输送。车间内无法进行自动化打包	吸式气力输送、冷却。车间内可实现自动化打包	
主要设备	2台冷却大螺旋	多级旋风卸料器	
生产环境	粉尘外扬、工人无法操作	干净、正常操作	气味、温度、粉尘等均正常,适合作业
堵塞现象	经常发生堵塞并伴有噪音	无堵塞现象、运转平稳	
工艺效果	较差	很好	改造后可提高产品质量
经济体现	一般	很好	维修费、设备投资、回收收益、产品效益

在三聚氰胺的生产中,后续粉体工段的处理采用吸式气力输送是可行的,其主要体现为在输送物料的同时,冷却提纯物料,实现自动化打包,车间环境彻底改善,又可较好地满足环保要求。设备管路

不需包裹保温材,维护方便,运行平稳,不堵不漏,而且工艺简单,设备布置灵活,投资较少,更重要的是使产品质量得到较大提高,完全可取代进口工艺及设备。■

(上接第34页)

### 3 结论

Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂在中低温范围内对乙醇的水蒸气重整反应具有较高的催化活性和稳定性,能够产生富氢混合气,可作为燃料电池氢源技术中乙醇重整器的候选催化剂。

#### 参考文献

- [1] 衣保廉. 燃料电池——高效、环境友好的发电方式[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000. 11.
- [2] Freni S. [J]. J Power Sources, 2001, 94: 14 - 19.
- [3] Fatsikoatas A N, Kondarides D I, Verykios X F. [J]. Chem Commun, 2001, 851 - 852.
- [4] Maggio G, Freni S, Cavallaro S, et al. [J]. J. Power Sources, 1998, 74: 17 - 23.
- [5] Amandusson H, Ekedahl L G, Dannetun H. [J]. J Catal, 2000, 195: 376 - 382.
- [6] Amandusson H, Ekedahl L G, Dannetun H. [J]. Appl Catal A, 2001, 217: 157 - 164.
- [7] Amandusson H, Ekedahl L G, Dannetun H. [J]. J Membrane Sci, 2001, 193: 35 - 47.
- [8] Yee A, Morrison S J, Idriss H. [J]. J Catal, 2000, 191: 30 - 45.
- [9] Yee A, Morrison S J, Idriss H. [J]. Catal Today, 2000, 63: 327 - 325.
- [10] Yee A, Morrison S J, Idriss H. [J]. J Catal, 1999, 186: 279 - 295.
- [11] Vasudeva K, Mitra N, Umasankar P, et al. [J]. Int J Hydrogen Energy, 1996, 21: 13 - 18.
- [12] Fishtik I, Alexander A, Datta R, et al. [J]. Int J Hydrogen Energy, 2000, 25: 31 - 45.
- [13] Cavallaro S. [J]. Energy & Fuels, 2000, 14: 1195 - 1199.
- [14] Haga F, Nakajima T, Yamashita K, et al. [J]. Reaction Kinetics and Catal Lett, 1998, 63: 253 - 259.
- [15] Freni S, Chiodo V, Cavallaro S. [J]. Abstracts of Papers of the American Chemical Society, 2001(Part 1), 222(8): 141.
- [16] Marino F J, Boveri M, Baronetti G. [J]. Int J Hydrogen Energy, 2001, 26: 665 - 668.
- [17] Garcia E Y, Laborde M A. [J]. Int J Hydrogen Energy, 1991, 16: 307.
- [18] Sheng P Y, Yee A, Bowmaker G A, et al. [J]. J Catal, 2002; 208: 393 - 403. ■